

На правах рукописи

ИЛЬЯСОВ РАДИК САБИТОВИЧ

**ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА И
КАЧЕСТВА ШИН**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань 2003

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Валерий Петрович Дорожкин

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Юрий Львович Морозов

доктор физ.-мат. наук,
профессор
Евгений Михайлович Соловьев

Ведущая организация: Московская государственная
академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова

Защита состоится « 02 » апреля 2003 г. в 13 часов на
заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном
технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д.68
(зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского
государственного технологического университета.

Автореферат разослан « 20 » февраля 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук  Н.А. Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Производство шин является одной из ведущих отраслей нефтехимической промышленности и ее уровень должен соответствовать общему прогрессу автомобилестроения с возросшими тенденциями безопасности езды, а также стоимости самих шин. В последнее десятилетие с выходом на свободный рынок все отчетливее стали видны пути достижения этих целей путем оптимизации конструкций покрышек и технологий производства резиновых смесей, широкого внедрения новых прогрессивных ингредиентов.

ОАО «Нижекамскшина» (ОАО «НКШ») производит до 35% объема шин в России и по многим позициям технологии производства является лидером. Тем не менее, в условиях экономического кризиса, потери ряда важных поставщиков качественного сырья и оборудования, острой конкуренции с зарубежными и отечественными производителями шин перед акционерным обществом стала актуальной задача дальнейшего совершенствования производства шин по всем его направлениям.

Цель работы.

Совершенствование технологии шинного производства в ОАО «НКШ» по всем его этапам для создания конкурентноспособной продукции высокого качества.

Для достижения поставленной цели в диссертации решались следующие задачи:

- оптимизация конструкции покрышек;
- поиск наилучших пропиточных составов для текстильных кордов;
- улучшение технологии производства резиновых смесей;
- совершенствование рецептур шинных резин.

Научная новизна работы.

Проведена оптимизация конструкций ряда покрышек ОАО «НКШ». Показано, что для снижения коэффициента сопротивления качению шины оптимальный профиль покрышки должен иметь увеличенный радиус кривизны и ширину беговой дорожки.

Установлено, что прочность связи резина – текстиль повышается в ряду пропиточных составов, содержащих латексы с карбоксильными, нитриламидными и винилпиридиновыми группами.

Разработаны научные принципы рецептуростроения шинных резин с целью получению высококачественных резиновых смесей и резин из них.

Практическая значимость.

Внедрение разработанных оптимальных конструкций шин позволило увеличить пробег шин минимум на 5%, повысить безопасность движения за счет снижения уровня нагруженности шин и увеличения коэффициента сцепления их с дорогой; снизить коэффициент сопротивления качению шины в среднем на 20% и расход топлива на 5-7%.

Совершенствование рецептур брекерных резин привело к появлению грузовых шин с ходимостью на уровне мировых стандартов и возможности их продажи на внешнем рынке.

Произведена лабораторно-промышленная адаптация важнейшего этапа технологического процесса изготовления шин – пропитки шинных кордов – к современному ассортименту отечественных и зарубежных пропиточных составов, что позволило не только сохранить качество нижекамских шин, но и сделать их конкурентоспособными.

Внедрены рецептуры шинных резин разного назначения с новыми модификаторами, что привело к существенному улучшению их физико-механических показателей и, в конечном итоге, росту эксплуатационных показателей шин.

В результате статистической обработки данных по качеству шинных смесей и резин на их основе в зависимости от объема смесительной камеры резиносмесителя сделаны важные научно-практические выводы по стратегии дальнейшего совершенствования технологии изготовления резиновых смесей, что положительно сказалось на уровне качества шин, выпускаемых на ОАО «НКШ».

Экономический эффект от внедрения результатов диссертационной работы в ОАО «НКШ» составил в 2001-2002 году 43,0 млн. рублей.

Апробация работы.

Полученные результаты докладывались и обсуждались на научно-технических и технико-экономических советах отрасли (г. Москва, г. Нижнекамск); на международных выставках; на VI Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов, г. Нижнекамск, 2002 г.

По результатам работы получено 3 патента, опубликовано 9 статей, издана монография.

В 1996 и 1997 годах были получены призы «За лучшее качество», «За качество», «За технологию и качество» в Швейцарии, Франции и Германии соответственно. В 2001 году на международной выставке «Шины, РТИ и каучуки», г. Москва, получены две золотые и одна бронзовая медали.

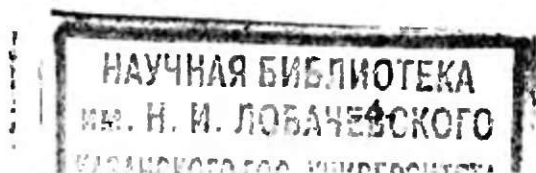
Автор настоящей работы лично участвовал на всех стадиях совершенствования технологии шинного производства. Результаты этой исследовательской работы в промышленных условиях легли в основу диссертации.

Автор приносит глубокую благодарность коллективу ЦЗЛ во главе с Зеленовой В.Н. и профессору Вольфсону С. И. за помощь в постановке некоторых экспериментов и обсуждении полученных результатов

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Совершенствование конструкций покрышек, выпускаемых ОАО «Нижнекамскшина».

Переход отечественной шинной промышленности на рыночные отношения резко повысило требования к технико-экономическим показателям выпускаемой продукции. Оптимальная конструкция покрышки должна обеспечивать ей высокие эксплуатационные характеристики при минимально возможной себестоимости. В ОАО «НКШ» была проведена оптимизация конструкций наиболее важных типоразмеров шин.



Для исследования нагруженности элементов покрышки была использована математическая модель, в которой шина рассматривается как слоистая геометрически нелинейная анизотропная оболочка, подверженная одновременному взаимодействию переменного внутреннего давления и внешних эксплуатационных нагрузок.

Полная энергия оболочки покрышки

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = & \frac{1}{2} \int_V (\sigma_{11}\varepsilon_{11} + \sigma_{12}\varepsilon_{12} + \sigma_{22}\varepsilon_{22} + \sigma_{13}\varepsilon_{13} + \sigma_{23}\varepsilon_{23}) dV + \mathcal{E}_n - \\ & - \int_{F_k} (q_1 U_1 + q_2 U_2 + q_2 U_2) dF_k, \end{aligned} \quad (1)$$

где σ , ε , U , q – компоненты напряжений, деформаций, перемещений, и интенсивности нагрузок;

\mathcal{E}_n – энергия деформации протектора

$$\mathcal{E}_n = \frac{1}{2} \int_{F_c} h_n [E_n \varepsilon_{33}^2 + G_n (\gamma_1^2 + \gamma_2^2)] dF_c, \quad (2)$$

где h_n , E_n , G_n – высота протектора, модуль упругости и сдвига материала протектора;

F_k , F_c – поверхность каркаса; поверхность контакта;

γ_1 , γ_2 – компоненты сдвиговых деформаций протектора.

Критерий оптимизации – минимум коэффициента сопротивления качению f

$$f = \frac{F}{Q} = \frac{\int_V \Delta \varepsilon_\tau^2 \cdot k \cdot dV}{Q}, \quad (3)$$

где F – сила сопротивления качению; Q – нагрузка на шину; K – гистерезисные потери; $\Delta \varepsilon_\tau$ – интенсивность деформаций.

$$\Delta \varepsilon_\tau = \left| \varepsilon_\tau^P - \varepsilon_\tau^Q \right|, \quad (4)$$

где ε_τ^P , ε_τ^Q – интенсивность деформации элементов при нагружении внутренним давлением и внешней нагрузкой соответственно.

Оптимизация конструкций покрышек осуществлялась расчетом ее напряженно-деформированного состояния путем минимизации функционала полной энергии оболочки \mathcal{E} (уравнение 1). В качестве критерия оптимизации использован минимум коэффициента сопротивления качению шины f (уравнение 3).

В таблице 1 приведены результаты расчетов коэффициента f для классической и оптимальной формы профиля радиальной комбинированной шины с регулируемым давлением диаметром 1260 мм и шириной профиля 425 мм.

Таблица 1. Значения коэффициента сопротивления качению f .

Внутреннее давление в шине, кПа	Коэффициент сопротивления качению f	
	Классическая форма профиля	Оптимизированная форма профиля
80	0,030	0,046
120	0,072	0,025
200	0,005	0,005
450	0,004	0,003
550	0,003	0,0025

Видно, что для основного режима нагружения ($P_0 > 160$ кПа) предпочтение по этому показателю имеет оптимальный профиль. То же самое можно сказать и о величине амплитуды интенсивности деформации для наружной поверхности каркаса (рис. 1) и об изменении интенсивности деформации за оборот колеса (рис. 2).

Эти характеристики во многом определяют работоспособность шин и их улучшение предопределило увеличение максимального пробега.

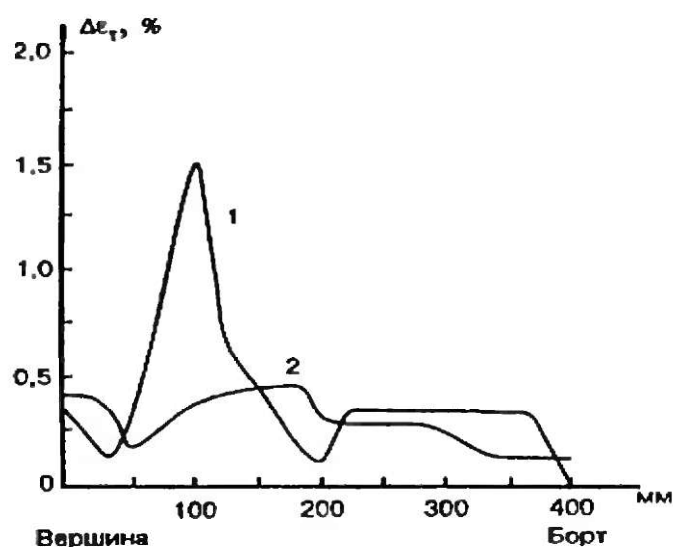


Рис. 1. Изменение амплитуды интенсивности деформации для наружной поверхности каркаса при давлении 550 кПа:

1 — классический профиль;
2 — оптимальный профиль

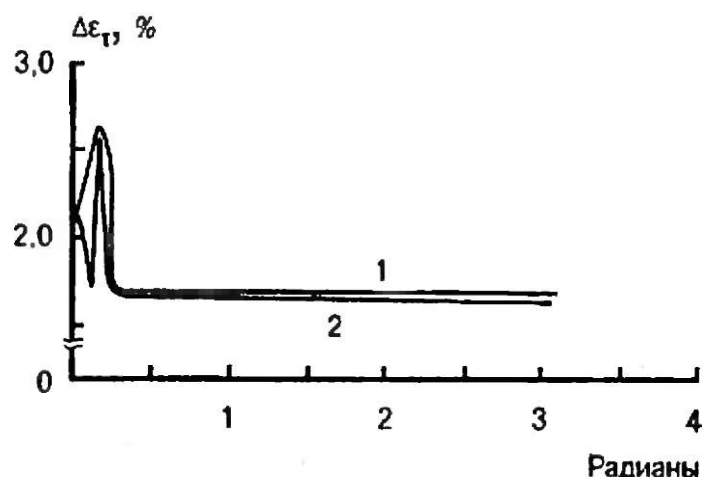


Рис. 2. Изменение интенсивности деформации за оборот колеса при давлении 550 кПа для вершины:

1 — классического профиля шины;
2 — оптимального профиля шины.

Правомерность использованной математической модели хорошо доказывается сравнением расчетных и экспериментальных данных (рис. 3, 4).

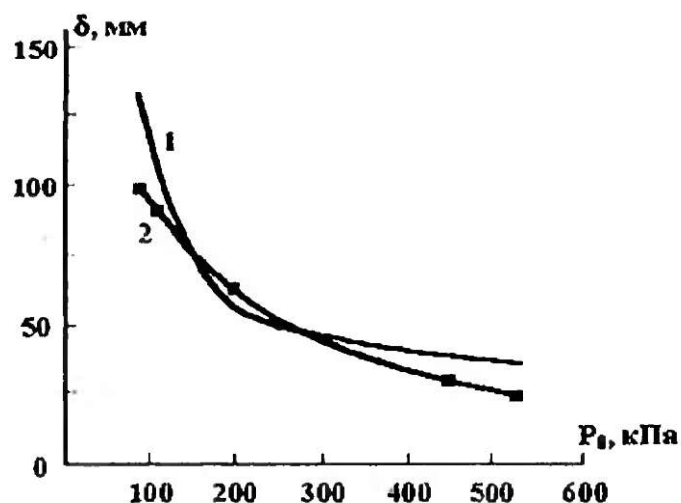


Рис. 3. Зависимость прогиба шины от внутреннего давления при нагрузке 30 кН:

1 – расчет; 2 – эксперимент.

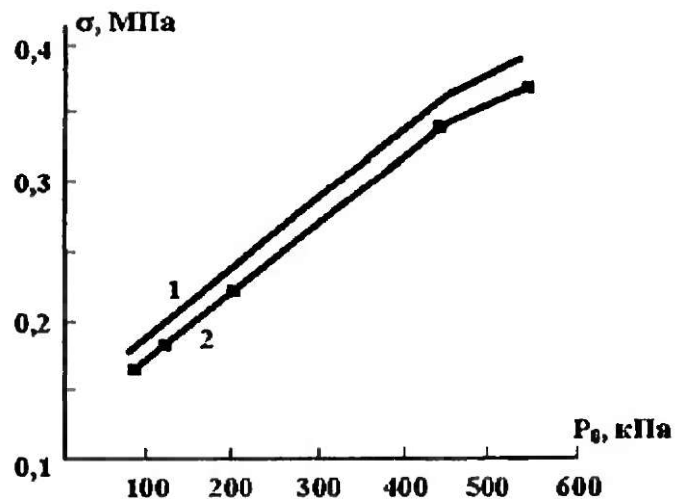


Рис. 4. Зависимость среднего контакт-ного давления от давления в шине при нагрузке 30 кН:

1 – расчет; 2 – эксперимент.

На рис. 5. показаны в сравнении оптимальный (белый цвет) и классический (серый цвет) профили покрышки «КАМА - 1260».

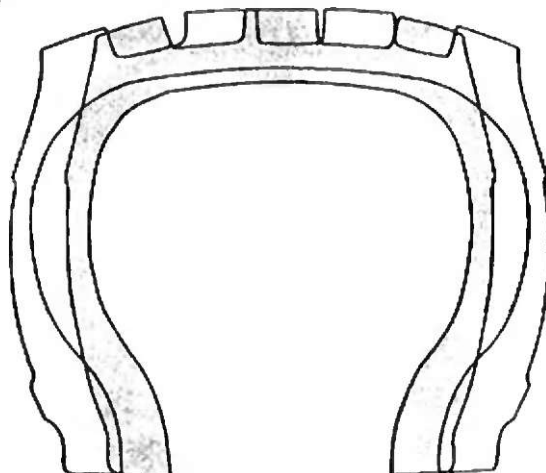


Рис. 5. Оптимальный профиль шины 1260-425-533 в сравнении с классическим профилем.

Увеличение ширины беговой дорожки оптимального профиля позволило: повысить сцепление с дорожным покрытием; снизить удельное давление по площади контакта шины с дорогой, то есть уменьшить износ протектора; улучшить устойчивость и управляемость автомобиля на криволинейных участках дорог. Увеличение радиуса кривизны беговой дорожки привело к снижению гистерезисных потерь за счет уменьшения деформации шины в площади контакта с дорогой, к уменьшению расхода топлива на 5-7%.

Аналогичный подход позволил нам установить оптимальные профили и многих других покрышек, выпускаемых в ОАО «НКШ».

Около 30% от времени эксплуатации шины работают в условиях обледенелых дорог. Одним из кардинальных и классических способов обеспечения безопасности езды в таких условиях является шипование покрышек по грунтозацепам протектора. Был разработан оригинальный способ шипования на стадии предварительной вулканизации, когда уже четко видны границы шашек,

по центру которых обычным способом делают сверления, вводят в них клеевой состав на основе серы и каучука и устанавливают омедненные шипы из полимерного материала. Затем осуществляется довулканизация покрышки, в процессе которой физико-механические показатели ошипованной покрышки достигают оптимума, а между шипом и протекторной резиной образуется прочное соединение.

Изготовленная описанным способом покрышка с шипами противоскольжения обладает высокой эксплуатационной надёжностью и долговечностью, что вызвано отсутствием механического повреждения резины, в отличие при внедрении шипов в готовое изделие. Сама технология изготовления покрышки осталась без существенных изменений.

Другим путём улучшения эксплуатационных характеристик шин является оптимизация рисунка протектора покрышки.

Такая оптимизация была проведена для шин новой конструкции: 205/70P16 KAMA – FLAME и 195/65P15 KAMA – GRANT. Запатентованные рисунки протекторов этих шин позволили повысить коэффициент сцепления с дорогой, особенно мокрой и заснеженной и снизили удельный износ протектора. Это, в свою очередь, повысило безопасность езды в зимнее время и гарантированный пробег шин до предельного износа шашек протектора.

II. Промышленные исследования и освоение новых типов латексов.

ОАО «Нижекамскшина» постепенно расширяет ассортимент используемых текстильных кордов с увеличением доли анидных и полиэфирных кордов, для которых пропиточный состав на основе латекса СКД-1с недостаточно эффективен. В связи с этим были осуществлены широкие лабораторно - промышленные исследования пропиточных составов на основе новых латексов: БНА-52 (бутадиен - нитриламидный латекс), Плайкорд ВП-106 и Плайкорд ВП-107 (бутадиен – стирол – винилпиридиновые латексы с содержанием винил-пиридина 15 и 10% соответственно).

Пенообразующая способность и стойкость пены к оседанию латексов и пропиточных составов на их основе была оценена по методике фирмы «Гудьир». Результаты представлены в таблице 2.

Очевидно, что пропиточные составы на основе опытных латексов в производственных условиях пропитки текстильных кордов гораздо более предпочтительнее пропиточного состава на основе СКД-1с. Если же сравнивать их между собой, то пропиточные составы на основе отечественного латекса БНА-52 по данным показателям очень близки к пропиточным составам, полученным с использованием Плайкордов ВП-106 и ВП-107.

Удобство работы с пропиточными составами на линиях пропитки кордов очень важный, но не главный показатель их качества, которым является прочность связи пропитанного корда с резиной.

Были проведены исследования по изучению влияния химического состава латексной составляющей пропиточного состава, времени его созревания и марки корда на величину прочности связи с резиной при 20°C и 120°C.

Таблица 2. Оценка латексов и пропиточных составов на их основе на вспенивание

Латексы и пропиточные составы	Объём латекса (пропиточного состава) с пеной, мл	Отношение объёма пены к объёму латекса (пропит. состава)	Длительность оседания пены, мин
Латексы			
СКД-1с	280	0,40	100
БНА-52	250	0,25	35
Плайкорд ВП-106	210	0,05	35
Плайкорд ВП-107	260	0,3	40
Пропиточные составы*			
100 м.ч. БНА-52	Не пенится		
50 м.ч. БНА-52 + 50 м.ч. СКД-1с	265	0,40	15
30 м.ч. БНА-52 + 70 м.ч. СКД-1с	265	0,375	5
100 м.ч. Плайкорд ВП-106	Не пенится		
50 м.ч. ВП-106 + 50 м.ч. СКД-1с	250	0,25	30
30 м.ч. ВП-106 + 70 м.ч. СКД-1с	340	0,7	55
100 м.ч. Плайкорд ВП-107	Не пенится		
50 м.ч. ВП-107 + 50 м.ч. СКД-1с	250	0,25	10
30 м.ч. ВП-107 + 70 м.ч. СКД-1с	250	0,25	5
100 м.ч. СКД-1с	350	0,75	120

*) рецепт пропиточного состава, мас. ч.: 100 латекса; 25 смолы СФ-282 ПБМ или СФ-282; 6 формалина; 1,2 NaOH; 5,24 аммиака.

В качестве кордов были выбраны наиболее широко используемые на объединении марки: 25А, 13АТЛ, 23КНТС. Для оценки влияния химического состава латексной составляющей пропиточного состава был разработан безразмерный обобщенный показатель П, рассчитываемый следующим образом. Для конкретного пропиточного состава и типа корда средняя для четырёх времён вызревания (0,25; 1, 2, 3 суток) величина адгезии при нормальных условиях (20°C) умножалась на среднюю величину адгезии, но уже при повышенной температуре (120°C). Полученный результат делился на максимально достигнутое произведение среди результатов по всем маркам корда. Оказалось, что максимальное произведение показал корд 25 А, пропитанный составом на основе 100% латекса ВП-106. Полученные отношения по всем трём типам кордов, пропитанных данным составом, перемножались между собой, а из результата рассчитывался корень кубический. На рис. 6 графически представлены зависимости величины П от химического состава латексной составляющей.

Данные рисунка иллюстрируют большое преимущество пропиточного состава на основе бутадиен – стирол – винилпиридинового латекса с большим содержанием винилпиридиновых звеньев. Латексы БНА-52 и ВП-107 по своему действию близки, хотя и видно, что пропиточные составы на основе отечественного латекса БНА-52 предпочтительнее. Латекс СКД-1 значительно хуже остальных,

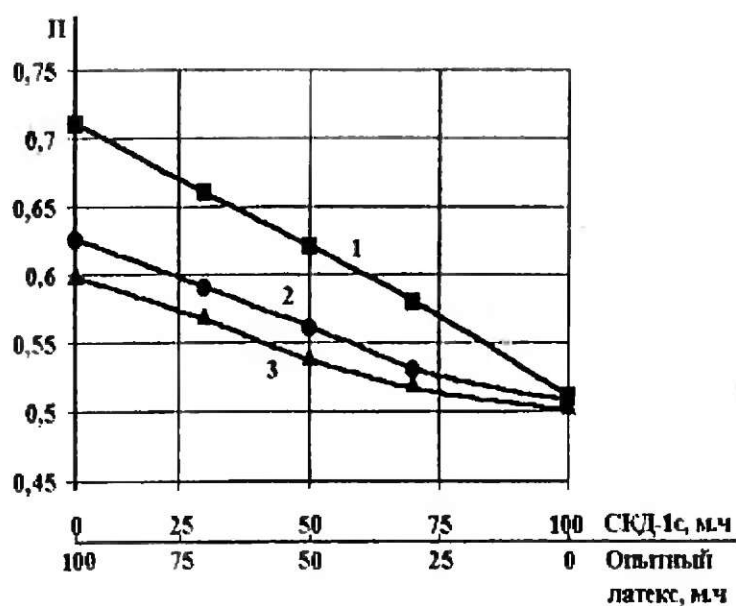


Рис. 6. Зависимость обобщенного показателя Π от химического состава латексной составляющей:

1 – плайкорд ВП – 106;

2 – БНА – 52;

3 – плайкорд ВП – 107.

причем разбавление им других исследованных латексов закономерно снижает прочность связи. Данные динамической прочности связи пропитанных кордов с резиной полностью подтвердили результаты статических экспериментов.

Таким образом, по влиянию на величину адгезии в системе резина – текстильный корд латексы, содержащие различные функциональные группы, можно расположить в ряд: винилпиридиновые > нитриламидные > карбоксил-содержащие.

Сделанный вывод в целом согласуется с результатами по определению прочности связи при расслоении протектора – текстильного брекера, текстильного брекера – металлического брекера легковых покрышек.

Проведенные исследования позволили сделать еще ряд важных выводов, а именно: во-первых, для большинства исследованных пропиточных составов оптимальное время вызревания лежит между 6 и 24 часами. Исключением являются пропиточные составы на основе 100% ВП-106 и ВП-107, для которых время созревания можно продлить до 3-х суток. Во-вторых, наименьшее снижение величины адгезии после повышения температуры наблюдается для кордов, пропитанных составами с высоким содержанием латексов Плайкорд. В-третьих, при комнатной температуре наилучшие показатели по адгезии дает отечественный латекс и только при повышенной температуре он несколько уступает Плайкорду ВП-106. В-четвертых, наиболее высокие показатели адгезии с резиной имеет анидный корд 25 А, ниже у капронового корда 23 КНТС и существенно ниже у корда 13 АТЛ.

К настоящему времени в ОАО «НКШ» организован выпуск ряда легковых покрышек с кордами, пропитанными составом, состоящим из 50 мас. ч. БНА-52 и 50 мас. ч. СКД-1с.

III. Улучшение качества шин на стадии приготовления резиновых смесей.

Помимо состава резиновых смесей огромное влияние на качество получаемых из них резин, а значит, в конечном итоге, на качество шин оказывает технология резиносмешения. Среди большого числа факторов, влияющих в процессе изготовления резиновых смесей на их качество, не был систематически изучен фактор величины объема камеры резиносмесителя. Завод грузовых шин ОАО «НКШ» помимо отечественных резиносмесителей с емкостью камеры 250 литров оснащен 620-литровыми резиносмесителями фирмы «Фарелл».

Был проведен сопоставительный статистический анализ протекторных, каркасных смесей и смесей для боковин покрышки 260-508Р, выпускаемых на столь различном по мощности смесительном оборудовании, а также свойствам резин на их основе. Количество проанализированных заправок в месяц колебалось от сотен до нескольких тысяч. На рис. 7, 8 приведены полученные результаты. Значения оценок математического ожидания и дисперсии показателя рассчитывали по месяцам.

Анализ представленных на рис.7, 8 данных позволяет сделать ряд выводов. Во-первых, смеси, получаемые на резиносмесителе большого объема, даже несмотря на увеличенные дозировки мягчителя имеют пониженную пластичность. Во-вторых, напряжение при 300% удлинении протекторной резины, полученной на 250-литровом смесителе, в среднем на 10% выше, а разброс по данному показателю значительно ниже, чем у протекторных резин из смесей, изготовленных на резиносмесителе большой единичной мощности. Подобный вывод был сделан для протекторных и каркасных резин и по условной прочности при растяжении. Данные по смесям для боковин шин и резинам из них подтвердили выше сделанные выводы. Статистический анализ уровня первичного и окончательного брака по резиновым смесям, изготовленным на разных резиносмесителях привел к следующим результатам. Первичный брак смесей, изготовленных на 250-литровых резиносмесителях составляет 1,8%, а на 620-литровых – 2,58%.

Полученные результаты, как выяснилось, обусловлены меньшими величинами напряжений сдвига в резиновой смеси между стенкой камеры и гребнем ротора, возникающими при ее изготовлении в резиносмесителе с большим объемом смесительной камеры. С целью увеличения напряжения сдвига согласно уравнению Гельперина проводилось повышение единовременной загрузки резиносмесителя на 5-10%. В результате этого отклонения в среднестатистических показателях резиновых смесей и резин, приготовленных на разных резиносмесителях существенно уменьшились. В настоящее время повышенная загрузка 620-литровых резиносмесителей постоянно осуществляется.

Динамика улучшения качества грузовых шин 260-508Р показана в таблице 3.

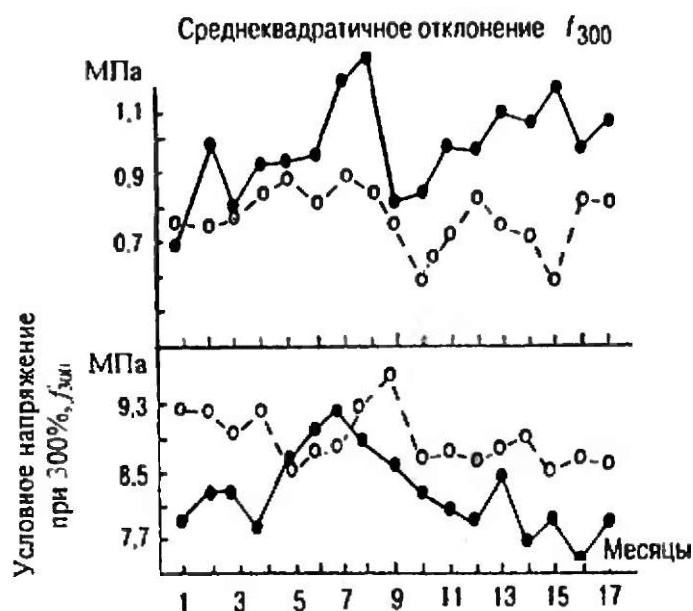
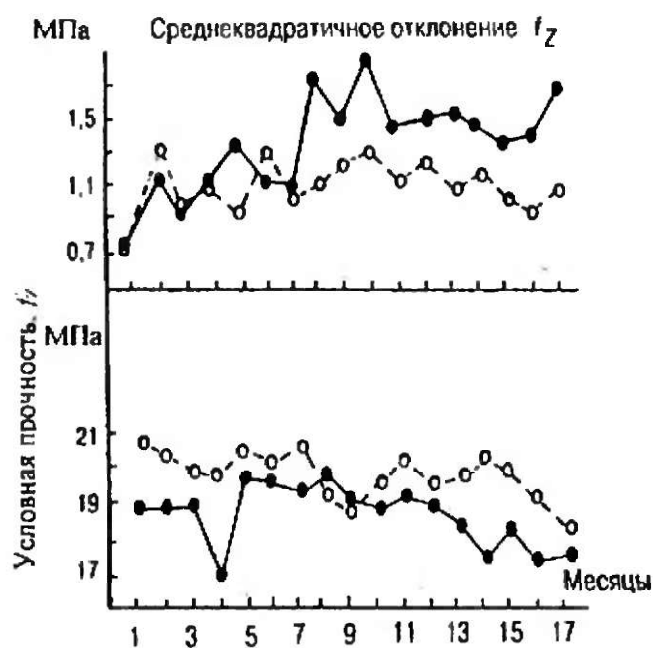


Рис. 7. Зависимость свойств протекторных резин и резиновых смесей от месяца выпуска:

● – смесь выпущена на 620-литровом резиносмесителе; ○ – на 250-литровом

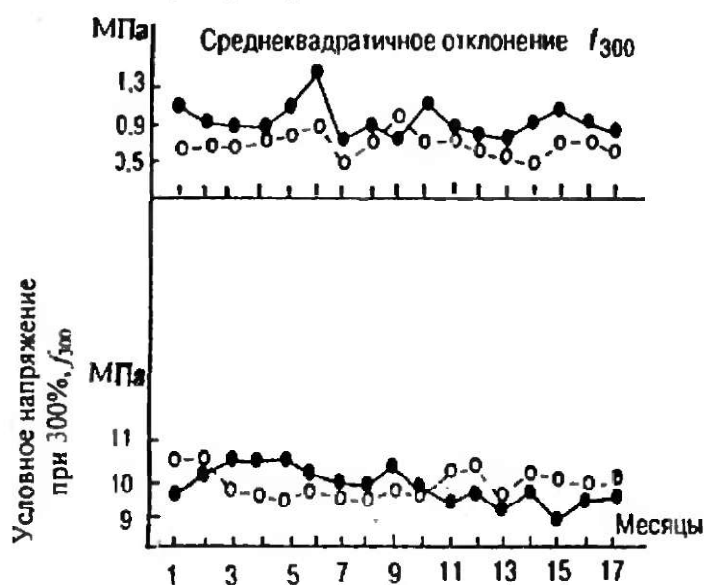
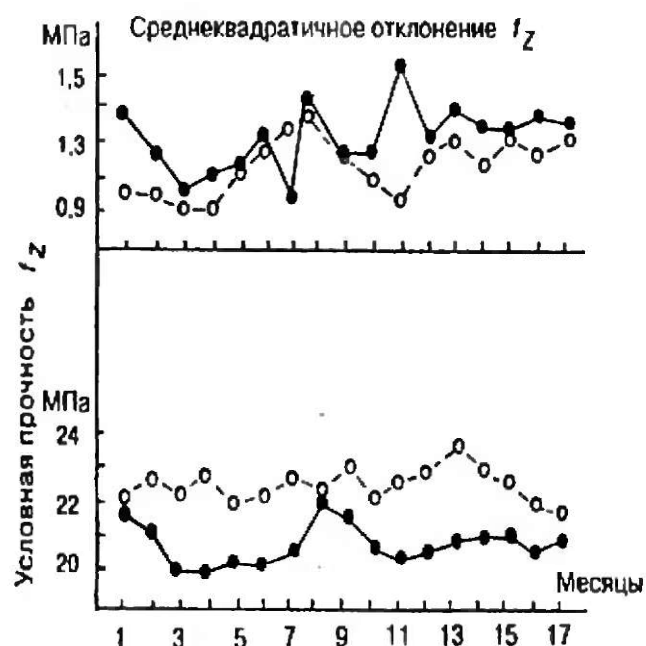


Рис. 8. Зависимость свойств каркасных резин и резиновых смесей от месяца выпуска:

● – смесь выпущена на 620-литровом резиносмесителе; ○ – на 250-литровом

Таблица 3. Динамика изменения технико-эксплуатационных показателей грузовых шин 260-508Р по годам их выпуска.

Показатель*	Год выпуска				
	1980 г.	1990 г.	1995 г.	1997 г.	2000 г.
Пробег	100	105,6	109,2	110,6	115,1
Рекламации	100	96,7	96,6	93,8	93,7

*¹ показатели даны в процентах к 1980 году, принятые за 100%.

IV. Совершенствование рецептур шинных резин

ОАО «Нижекамскшина» является крупнейшим производителем шин в России по их количеству и ассортименту. Только в период 1990-2001 годы число типоразмеров легковых шин выросло с 10 до 81. Качество резиновых смесей и резин наряду с конструкцией шины играют определяющую роль в уровне ее технико-эксплуатационных показателей. По этой причине одним из основных направлений работы явилась разработка и внедрение новых модификаторов многофункционального назначения шинных резиновых смесей и резин из них. Исследованным и внедренным новым модификатором явилась композиция 4 – нитрозодифениламина и дифениламина (модификатор НФА-Д). Данный модификатор был исследован в протекторной резине покрышки 11.00R20. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Видно, что произошло увеличение пластичности резиновой смеси и рост скорости ее вулканизации в главном периоде. Введение модификатора НФА-Д, помимо увеличения условного напряжения при 300% удлинении, также способствует росту условной прочности и сопротивления раздиру протекторной резины. При динамических нагрузках наличие модификатора НФА-Д улучшает усталостную выносливость, при этом резина меньше разогревается, что обусловлено меньшими гистерезисными потерями, как при комнатной температуре, так и при 100°C. Данные стендовых испытаний покрышек показали увеличение ходимости шин на 10%, а максимально допустимая скорость возросла с 110 до 120 км в час.

Впоследствии полученные данные были подтверждены дорожными испытаниями.

Помимо НФА-Д были осуществлены вначале лабораторные, а затем промышленные исследования ряда модификаторов на основе гексахлорпараксилола: Гексола ХПИ и Капроксила. Гексол ХПИ представляет собой композицию из гексахлорпараксилола, хлорированного полиэтилена, воска 3В-1 и кальций-сульфанола. Продукт Капроксил является тоже смесевой композицией гексахлорпараксилола, капролактама и карбоната кальция. Оба модификатора были исследованы на заводе грузовых шин в рецептуре обкладки каркаса грузовых шин типа «Р» (таблица 5).

Таблица 4. Расширенные испытания протекторных резиновых смесей и резин из них производственного изготовления на основе модификатора НФА-Д.

Наименование показателей	Серийная	Опытная с НФА-Д
Резиновые смеси		
Пластичность	0,42	0,43
Вязкость по Муни, ед. Муни	50	49
Сопротивление подвулканизации на ВР-3 при 130°C, мин:		
T_5	23,4	24,0
T_{35}	27,6	27,0
Данные по реометру «Монсанто» при 155°C:		
- Минимальный крутящий момент, ф.д	8,6	8,2
- Оптимальный крутящий момент, ф.д	36	36,4
- Максимальный крутящий момент, ф.д	39	39,6
- время начала вулканизации, мин	6,4	6,7
- оптимальное время вулканизации, мин	10,4	10,2
Вулканизаты, 143°C x 50 мин		
Условное напряжение при 300% удлинения, МПа	9,8	11,5
Условная прочность при растяжении, МПа	21,6	24,2
Относительное удлинение при разрыве, %	550	530
Сопротивление раздиру, кН/м	102	117
Коэффициент сохранения условной прочности:		
при 100°C	0,52	0,60
при 100°C x 72 ч.	0,60	0,57
Эластичность по отскоку, %:		
24°C	39,5	42,5
100°C	46,0	47,0
Твердость по Шору, усл. ед.:		
24°C	67,0	65,5
100°C	62,5	62,5
Усталостная выносливость при:		
- многократном растяжении, $\epsilon=150\%$, тыс. циклов	22,9	24,5
- многократном изгибе с проколом, тыс. циклов	9	11
Истираемость, м ³ /тДж	84	98
Теплообразование на ФР-2, °C	47	39
Динамические характеристики при ударном растяжении:		
<u>24°C:</u>		
К, МПа	15,8	12,0
Е, МПа	46,3	43,7
К/Е	0,34	0,24
<u>100°C:</u>		
К, МПа	13,8	11,0
Е, МПа	48,3	42,3
К/Е	0,29	0,26

Таблица 5. Результаты расширенных испытаний модификаторов на основе ГХПК

Показатели	Каркасные				Протекторная		
	Резиновая смесь 2НК-642-015		Резиновая смесь 2НК-644-102		Резиновая смесь 4НК-761-051		
	серийная	опытная с Гексо- лом ХПИ	серийная	опытная с Кап- рокси- лом	Серий- ная	опытная с Гексо- лом ХПИ	опытная с Кап- рокси- лом
Резиновая смесь							
Пластичность, ед.	0,37	0,39	0,40	0,39	0,31	0,44	0,31
Время подвулканиза- ции по Муни, $\tau_{35} - \tau_{50}$, мин:							
при 120°C	23,0 - 15,4	23,3 - 16,1	-	-	-	-	-
при 130°C	11,9 - 8,0	12,0 - 8,1	14,0 - 10,7	13,4 - 10,1	-	-	-
Клейкость по Тель-Так, Мпа, 15"	-	-	1,99	2,34	-	-	-
Вулканизаты							
Условное напряжение при 300% удлинения, МПа	10,2	10,5	10,2	8,2	8,7	9,1	8,0
Условная прочность при растяжении, Мпа, 24°C	23,9	24,5	23,6	21,6	19,2	20,6	19,4
Коэффициент сохране- ния условной прочнос- ти:							
при 100°C	0,62	0,61	-	-	0,56	0,54	0,58
при 100°Cx72 ч.	0,63	0,61	0,65	0,65	0,67	0,64	0,68
Относительное удлине- ние при разрыве, %	530	530	570	540	560	550	550
Сопротивление разди- ру, кН/м	104	104	100	103	94	110	77
Эластичность по отско- ку, %	43	44	46	48	-	-	-
Твердость по Шору, ед.	61	61	61	58	64	65	69
Многократное растя- жение, тыс. циклов:							
$\epsilon = 150\%$	21,4	20,8	30,0	31,0	16,7	10,5	11,1
$\epsilon = 200\%$	8,4	6,1	8,8	9,3	2,3	2,2	2,3
Сопротивление много- кратному изгибу, тыс. циклов:							
с проколом	-	-	-	-	10,0	17,3	10,7
без прокола	-	-	-	-	21,9	40,0	36,3
Теплообразование, °C	-	-	82	72	-	-	-

Установлено, что в случае Гексола ХПИ растет стойкость резиновых смесей к подвулканизации, что позволяет интенсифицировать технологические операции получения обрешиненных слоев каркаса. При использовании же Капроксила происходит значительное увеличение их клейкости, что очень важно для получения

качественного каркасного браслета сырой покрышки при ее сборке. Обработка данных длительных физико-механических испытаний показала предпочтительность замены ранее использовавшегося Гексола ЗВИ на Капроксил, поскольку помимо роста эластичности по отскоку каркасные резины в его присутствии обладают повышенной динамической выносливостью и пониженным теплообразованием при циклических деформациях.

Расширенные лабораторные и промышленные испытания новых модификаторов были проведены и на протекторной смеси покрышки 260-508 Р. Сравнение данных реометрических испытаний (рис. 9) показало на замедление начала и скорости вулканизации протекторных смесей с новыми модификаторами, однако большие величины максимальных крутящих моментов свидетельствуют о повышенной степени их вулканизации.

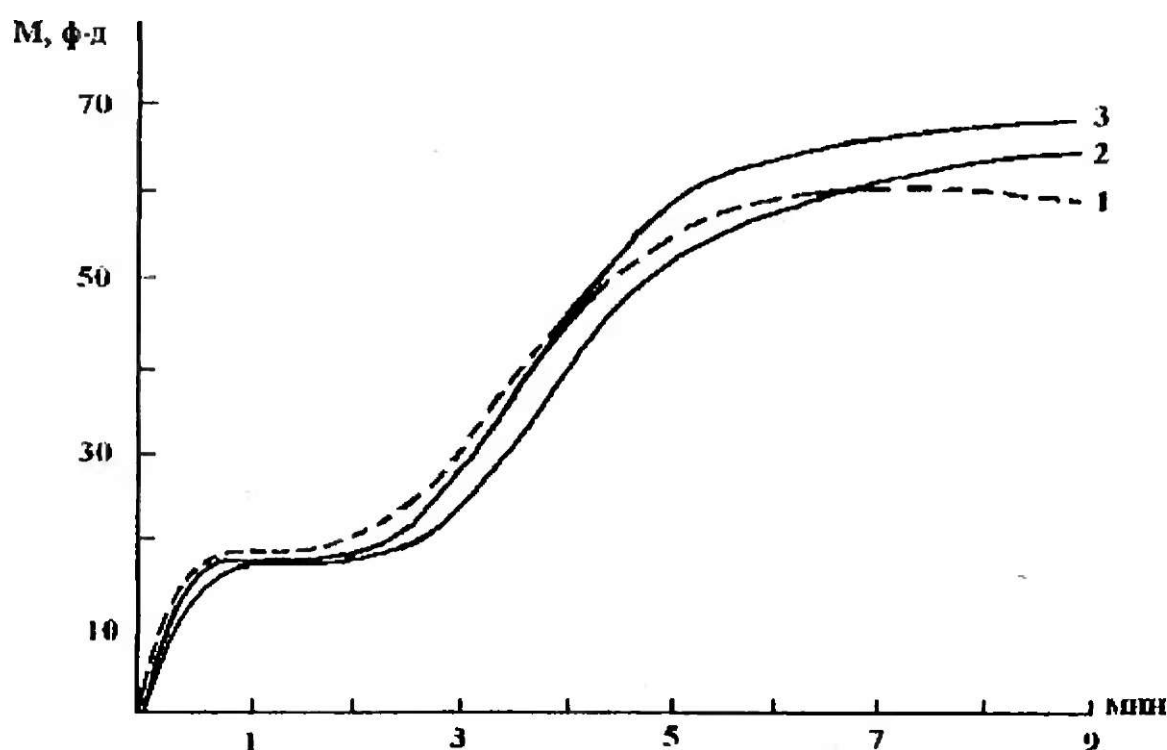


Рис. 9 Зависимость величины крутящего момента от времени вулканизации резиновых смесей: серийной (1), с капроксилом (2), с гексолом ХПИ (3); $T = 180^{\circ}\text{C}$

По упруго-прочностным свойствам резин наилучшие свойства имеет протекторная резина с Гексолом ХПИ. Эта же резина имеет и существенно лучшее сопротивление многократному изгибу с проколом и без него. Данный показатель является одним из наиболее существенных для протектора покрышки. Резина с Капроксилом имеет самую лучшую стойкость к тепловому старению и воздействию повышенной температуры. Не случайно, что физико-механические показатели протекторов с Гексолом ХПИ и Капроксилом после обкатки шин 260-508 Р и величина их стендового пробега значительно выше по сравнению с серийными шинами (табл. 6).

Таблица 6. Основные физико-механические показатели резины протектора покрышки 260-508Р после ее обкатки и величина ее стендового пробега.

Автопокрышка	Показатели				
	Условное напряжение при 300%, МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Сопротивление раздиру, кН/м	Пробег, км
серийная	8,4	16,1	450	79	3800
с Капроксилом	8,2	17,1	500	81	3890
с Гексолом ХПИ	9,2	17,4	490	81	3920

После проведенных испытаний новые модификаторы стали использоваться в рецептурах грузовых шин некоторых типоразмеров.

Поскольку доля шин более совершенной радиальной конструкции на объединении увеличивается, одним из наиболее важных направлений в рецептуростроении является совершенствование состава брекерной резины с целью повышения величины прочности ее связи с металлокордом.

Нами была установлена пропорциональная корреляционная связь между этим показателем и величиной напряжения резины при 300% удлинении. Для металлокорда 22Л15 в диапазоне модуля 9,0 – 15,0 МПа величина адгезии зависит от модуля по следующей формуле:

$$A = - 47,35 + 31,52 E_{300}$$

Таким образом, для повышения адгезии необходимо получать высококомодульные резины. Рецептуры таких резин были последовательно разработаны и представлены в таблице 7 под номерами 2, 3, 4, 5, 6.

Эти рецептуры отличают повышенное содержание оксида цинка, использование технического углерода с высокой удельной адсорбционной поверхностью и структурностью. Кроме того, смеси 3 и 4 имеют высокое содержание полимерной серы. Наиболее высокую величину адгезии в системе брекерная резина – металлокорд 22Л15 (таблица 8) показала резина на основе смеси 4, содержание полимерной серы в которой дошло до 7,5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, а технического углерода до 60 масс.ч. При этом оказалось возможным отказаться от использования устаревшего модификатора РУ. В связи с сокращением в 1993 году поставок импортной полимерной серы Кристекс ОТ-33 и отечественного модификатора РУ была специально разработана рецептура 5, которая сохранила свои технологические свойства, а адгезия осталась на уровне резины смеси 3. Это снизило себестоимость грузовых покрышек при сохранении их технико-эксплуатационных показателей. К 2001 году экономическая ситуация улучшилась, что дало возможность вернуться к частичному использованию полимерной серы (смесь 6). Новая рецептура привела к получению высококомодульной резины, обладающей повышенными прочностными показателями и адгезией.

Осуществленный комплексный подход к улучшению производства и качества шин позволил решить главную цель: сделать нижекамские шины конкурентно-способными на внутреннем и, отчасти, внешнем рынке.

Таблица 7. Состав бреккерных резиновых смесей, мас. ч.

Материалы	Номер резиновой смеси					
	1	2	3	4	5	6
СКИ -3	100	100	100	100	100	100
Сера техническая	3,0	1,9	—	—	3,5	1,9
Сера полимерная	—	—	4,2	7,5	—	3,0
Сульфенамид М	0,7	1,0	0,8	0,8	0,8	1,2
Модификатор РУ	1,5	2,0	2,0	—	0,5	1,0
Сантогард RVJ	—	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
Фталевый ангидрид	0,5	—	—	—	—	—
Белила цинковые	5,0	7,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Смола стирол - инденовая	2,5	2,5	—	2,0	—	—
Канифоль сосновая	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0	0,5
Продукт 4010 NA	1,0	—	—	—	—	—
Диафен ФП	—	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ацетонанил Р	—	—	0,5	0,5	0,5	—
Нафтам - 2	1,0	—	—	—	—	—
АСМГ - 1	2,5	2,5	—	—	—	—
Стеарин технический	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Модификатор КС	—	—	1,0	1,0	1,0	—
Манобонд 680 С	—	—	—	—	—	0,4
Масло ПН - 6ш	6,0	6,0	8,0	5,0	8,0	7,0
Белая сажа БС - 120	5,0	5,0	10,0	—	5,0	5,0
Техуглерод П - 234	55,0	—	—	—	—	—
Техуглерод П - 245	—	55,0	50,0	60,0	55,0	55,0

Таблица 8. Результаты расширенных испытаний бреккерных резин.

Показатели	Резина на основе смеси						
	1	2	3	4	5	6	
Условное напряжение при 300% удлинения, Мпа	11,3	13,8	13,5	15,0	13,7	14,2	
Условная прочность при растяжении, МПа	26,8	25,3	26,0	23,6	25,8	27,4	
Относительное удлинение, %	580	560	510	480	500	520	
Сопротивление раздиру, кН/м	94-111	—	110	115	105	134	
Твердость, усл. ед.	72	68	67	73	70	72	
Эластичность, %	36	30	36	33	37	30	
Коэффициент теплового старения при 100°С в течении 72 ч:							
	по прочности	0,40	0,51	0,38	0,29	0,32	0,43
	по относительному удлинению	0,36	0,41	0,28	0,23	0,28	—
	по раздиру	0,41	—	—	—	—	—
Коэф.сохранения условной прочности при 100°С	0,59	—	—	—	—	0,61	
Выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов:	47,9	—	—	—	—	—	
		при 150%	—	—	—	—	—
при 200%	—	18,1	15,8	8,3	15,3	13,2	
Теплообразование, °С/ε _{ост}	118/8,6	—	—	—	—	—	
Гистерезисные потери	—	—	0,29	0,30	0,27	0,28	
Прочность связи с металлокордом 22Л15 по Н-методу, Н	308	400	383	408	390	400	

В таблице 9 приведены сравнительные технико-эксплуатационные показатели шин, выпущенных на ОАО «Нижекамскшина» в период 1990-2001 год.

Таблица 9. Сравнительные технико-эксплуатационные показатели шин, выпущенных на ОАО «Нижекамскшина»

Показатель	Год выпуска					
	1990		1995		2001	
	Грузо- вые	Легко- вые	Грузо- вые	Легко- вые	Грузо- вые	Легко- вые
Количество типоразмеров, шт	9	10	10	26	44	81
Пробег, тыс. км	87,4	49,4	90,3	49,6	95,6	52,3
Уровень шума, %	Не опред.	Не опред.	100	100	98	96
Рекламация, %	0,018	0,079	0,013	0,026	0,012	0,006
Экспорт в % к общему выпуску в ТП	3,04		0,82		8,70	

Примечание: Анализ проведен по группам шин, включающих:

Грузовые: 11.00P20 И-111АМ

Легковые: Группа радиальных шин с посадочным диаметром 13"

Видно, что за прошедшие 10 лет величина пробега грузовых и легковых шин увеличилась на 9% и 6% соответственно, а количество рекламаций упало в 3 раза. Достигнутое высокое качество нижекамских шин позволило довести в 2001 году их экспорт почти до 9% от общего выпуска товарной продукции.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Определены пути совершенствования производства и повышения качества шин выпускаемых ОАО «Нижекамскшина».
2. Показано, что оптимизация конструкций покрышек, связанная с изменением геометрических характеристик и рисунка протектора, обеспечивает снижение коэффициента сопротивления качению шины до 20% и расход топлива на 7%.
3. Установлено, что использование латексов с нитриламидами и винилпиридиновыми группами повышают адгезионную прочность в системе резина – текстильный корд на 15%.
4. Найдено, что композиционные модификаторы на основе 4-нитрозодифениламина и дифениламина, гексахлорпараксилола с хлорированным полиэтиленом или капролактамом обеспечивают улучшение технологических свойств резиновых смесей и эксплуатационных показателей получаемых шин.

5. Внедрение результатов диссертационной работы в ОАО «Нижекамскшина» позволило получить экономический эффект за 2001-2002 годы в сумме 43,0 млн. рублей

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Ильясов Р.С., Вольфсон С.И. ОАО «Нижекамскшина» - флагман российской шинной промышленности. Современное состояние и основные направления развития // Российский химический журнал. - 1999. - т. XLIII. - № 3-4. - с. 112-116.
2. Вольфсон С.И., Ильясов Р.С. Физико-химические аспекты технологии производства шин // Российский химический журнал. 1999. - т. XLIII. - № 3-4. - с. 82-85.
3. Фроликова В.Г., Радаев А.М., Ильясов Р.С., Власов Г.Я., Дорожкин В.П. Сравнительная оценка качества изготовления резиновых смесей в резиносмесителях разной мощности // Производство и использование эластомеров. - 1998. - №5. - с. 15 – 18.
4. Фролов А.Т., Ищенко В.А., Кваша Э.Н., Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Власов Г.Я. Механические особенности шин с регулируемым внутренним давлением // Производство и использование эластомеров. - 1998. - №6. - с. 15 – 17.
5. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Власов Г.Я., Зеленова В.Н. Опыт совершенствования рецептуры брекерной резины для грузовых шин на ОАО «Нижекамскшина» // Производство и использование эластомеров. - 1999. - №4. - с. 24 – 28.
6. Ильясов Р.С., Зеленова В.Н., Дорожкин В.П. Испытание новых типов латексов в лабораторно-производственных условиях ОАО «Нижекамскшина» // Производство и использование эластомеров. - 2000. - №3. - с. 15 – 19.
7. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Власов Г.Я., Мухутдинов А.А. Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства (монография): Изд-во КГТУ. - г. Казань. - 2000. - 576 с.
8. Миронов С.А., Власов Г.Я., Зеленова В.Н., Ильясов Р.С. и др. Способ изготовления шипованных автомобильных шин // Патент РФ №2106262. Опубликовано 10.03.1998. БИ №7.
9. Григорчук И.А., Кудрявцев В.Н., Ильясов Р.С., Фролов А.Т. и др. Рисунок протектора КАМА – FLAME // Патент РФ на промышленный образец №47812. Приоритет от 18.11.1998 г.
10. Григорчук И.А., Кудрявцев В.Н., Ильясов Р.С., Фролов А.Т. и др. Рисунок протектора КАМА – GRANT // Патент на промышленный образец №47964. Приоритет от 11.12.1998 г.
11. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Зеленова В.Н. Производственные исследования модификаторов на основе гексахлорпаракисилола // Производство и использование эластомеров. - 2001. - № 3. - с. 14-19.

12. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Зеленова В.Н. Лабораторно-промышленные испытания модификатора НФА-Д в условиях ОАО «Нижекамскшина» // Производство и использование эластомеров. - 2001. - № 4. - с. 12-15.
13. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Зеленова В.Н. Испытания нового сульфенамидного ускорителя в ОАО «Нижекамскшина» // Производство и использование эластомеров. - 2002. - № 4. - с. 7-11.
14. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П. Исследование новых материалов в производстве шин // Межд. конф-я по интенсификации нефтехимических процессов. - Нижекамск. - 2002. - Тез. докл. - с. 187-188.
15. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П. Некоторые пути улучшения качества шин, производимых в ОАО «Нижекамскшина» // Межд. конф-я по интенсификации нефтехимических процессов. - Нижекамск. - 2002. - Тез. докл. - с. 190-191.

Соискатель



Р.С. Ильясов

Заказ № 146

Тираж 80 экз.

Типография «Гузель», г. Нижекамск, пр. Химиков, 18.